

RECEIVED
18 MAR 2004
WIPO PCT

PCT/JP03/16542

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

24.12.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2002年12月25日

出願番号
Application Number: 特願2002-374553
[ST. 10/C]: [JP2002-374553]

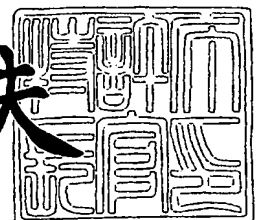
出願人
Applicant(s): 独立行政法人 科学技術振興機構

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 3月 4日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2004-3006303

【書類名】 特許願

【整理番号】 E051P39

【特記事項】 特許法第 3 0 条第 1 項の規定の適用を受けようとする特
許出願

【提出日】 平成14年12月25日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01F 1/153
C22C 45/02
B22F 3/02
B22F 9/08

【発明者】

【住所又は居所】 宮城県仙台市青葉区川内元支倉 3 5 川内住宅 1 1 - 8
0 6

【氏名】 井上 明久

【発明者】

【住所又は居所】 宮城県仙台市太白区長町 8 - 1 1 - 2 0 - 6 0 3

【氏名】 沈 宝龍

【特許出願人】

【識別番号】 396020800

【氏名又は名称】 科学技術振興事業団

【代理人】

【識別番号】 100108671

【弁理士】

【氏名又は名称】 西 義之

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 048541

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【物件名】 新規喪失の例外証明書 1

【提出物件の特記事項】 追って提出する。

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 金属ガラスからなるバルク状の Fe 基焼結合金軟磁性材料及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 噴霧法によって得られた粒径が $30\ \mu\text{m}$ 以上 $125\ \mu\text{m}$ 以下の球状金属ガラス合金粒子が焼結されてなる相対密度が 99.0% 以上である金属ガラス相の高密度焼結体からなり、かつ焼結のままで $3800\ (\mu\text{max})$ 以上の透磁率と $19\ (\text{A/m})$ 以下の保磁力 (H_c) を持つ Fe 基合金軟磁性材料であって、該球状金属ガラス合金粒子は、組成が原子%で、Co: 4~15%, Ga: 0.5~10%, P: 7~15%, C: 3~7%, B: 3~7%, Fe: 残部であり、 $\Delta T_x = T_x - T_g$ (ただし、 T_x は結晶化開始温度、 T_g はガラス遷移温度を示す。) の式で表される過冷却液体の温度間隔 ΔT_x が 25K 以上を有し、かつ T_g/T_l (ただし、 T_g はガラス遷移温度、 T_l は液相線温度を示す。) の式で表される換算ガラス化温度が 0.59 以上であることを特徴とする金属ガラスからなるバルク状の Fe 基焼結合金軟磁性材料。

【請求項 2】 噴霧法によって得られた粒径が $30\ \mu\text{m}$ 以上 $125\ \mu\text{m}$ 以下の球状金属ガラス合金粒子が焼結されてなる相対密度が 99.0% 以上である金属ガラス相の高密度焼結体からなり、かつ焼結のままで $3800\ (\mu\text{max})$ 以上の透磁率と $19\ (\text{A/m})$ 以下の保磁力 (H_c) を持つ Fe 基合金軟磁性材料であって、該球状金属ガラス合金粒子は、組成が原子%で、Ga: 0.5~10%, P: 7~15%, C: 3~7%, B: 3~7%, Si: 1~7%, Fe: 残部であり、 $\Delta T_x = T_x - T_g$ (ただし T_x は結晶化開始温度、 T_g はガラス遷移温度を示す。) の式で表される過冷却液体の温度間隔 ΔT_x が 25K 以上を有し、かつ T_g/T_l (ただし、 T_g はガラス遷移温度、 T_l は液相線温度を示す。) の式で表される換算ガラス化温度が 0.59 以上であることを特徴とする金属ガラスからなるバルク状の Fe 基焼結合金軟磁性材料。

【請求項 3】 請求項 1 又は 2 記載の金属ガラスからなるバルク状の Fe 基焼結合金軟磁性材料を 573~723K の温度範囲で熱処理した $6000\ (\mu\text{max})$ 以上の透磁率と $14\ (\text{A/m})$ 以下の保磁力 (H_c) を持つことを特徴とする金属

ガラスからなるバルク状のFe基焼結合金軟磁性材料。

【請求項4】 ノズルから滴下又は噴出された金属ガラス合金の溶湯に高速ガスを噴霧することによって液滴が生成され、このように生成した液滴が急冷凝固した後、分級する事によって得られた粒径 $30\mu\text{m}$ 以上 $125\mu\text{m}$ 以下の球状金属ガラス合金粒子を、昇温速度 $40\text{K}/\text{分}$ 以上で昇温し、焼結温度を、結晶化開始温度 T_x 、焼結温度を T とした場合に $T \leq T_x$ の関係を満足する温度範囲とし、 200MPa 以上の圧力下で焼結することを特徴とする請求項1又は2記載の金属ガラスからなるバルク状のFe基焼結合金軟磁性材料の製造方法。

【請求項5】 放電プラズマ焼結法により焼結することを特徴とする請求項4記載の金属ガラスからなるバルク状のFe基焼結合金軟磁性材料の製造方法。

【請求項6】 ガラス遷移温度 T_g で非晶質合金が軟化する現象を利用して固化成形することを特徴とする請求項4又は5記載の金属ガラスからなるバルク状のFe基焼結合金軟磁性材料の製造方法。

【請求項7】 焼結後 $573 \sim 723\text{K}$ の温度範囲で熱処理することを特徴とする請求項3記載の金属ガラスからなるバルク状のFe基焼結合金軟磁性材料の製造方法。

【請求項8】 組成が原子%で、Co： $4 \sim 15\%$ 、Ga： $0.5 \sim 10\%$ 、P： $7 \sim 15\%$ 、C： $3 \sim 7\%$ 、B： $3 \sim 7\%$ 、Fe：残部、又は組成が原子%で、Ga： $0.5 \sim 10\%$ 、P： $7 \sim 15\%$ 、C： $3 \sim 7\%$ 、B： $3 \sim 7\%$ 、Si： $1 \sim 7\%$ 、Fe：残部となるように溶製した合金の溶湯をノズルから滴下又は噴出し、該溶湯に高速ガスを噴霧することによって液滴を急冷凝固することによりアモルファス相を持つ最大粒子径が $30\mu\text{m}$ 以上 $125\mu\text{m}$ 以下の球状金属ガラス合金粒子を製造する方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、金属ガラス合金の球状粒子を焼結した高密度焼結体からなり、磁気ヘッド、トランス、又はモータのコアなどに適用できる磁気特性に優れた金属ガラスからなるバルク状のFe基焼結合金軟磁性材料及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

軟磁性合金材料で、従来、磁気ヘッド、トランス、又はモータのコアなどの用途に使用されているものとして、例えば、Fe-Si、Fe-Si-Al合金（センダスト）、Ni-Fe合金（パーマロイ）、Fe基又はCo基のアモルファス合金材料などが挙げられる。ところで、DCモータのコアなどに軟磁性合金材料を適用する際には、高密度のバルク形状とすることが有効であるが、従来、上記のアモルファス合金材料は、熔融金属を急冷することによって作製されており、得られる形状は、薄帯、線材、粉末、薄膜に限定されていた。

【0003】

そこで、従来、このようなアモルファス合金薄帯を機械的に粉碎して得られた合金粉末を焼結してバルク形状に固化成型する方法が開発されているが、焼結の際に原料粉末が結晶化しないように、比較的低温で焼結しなければならないため、高密度の焼結体が得られないという問題があった。

【0004】

本発明者らは、先に、必須元素としてGaを含有するFe-Al-Ga-P-C-B系、Fe-(Co, Ni)-(Nb, Zr, Mo, Cr, V, W, Ta, Hf, Ti)-Ga-P-C-B系、Fe-(Co, Ni)-Ga-(P, C, B)系のFe基軟磁性金属ガラス合金を開発した（特許文献1～5）。また、Gaを含有しないFe-Al-P-C-B-(Cr, Mo, V)系のFe基軟磁性金属ガラス合金が開発されている（特許文献6）。

【0005】

最近では、過冷却液体域を有する金属ガラス合金の粉体が焼結されてなる金属ガラス焼結体が提案されている。この金属ガラス焼結体は、バルク状の焼結体であってその形状が限定されないので、磁気ヘッド、トランス、モータのコアなどに好適に用いることができる（特許文献7～10）。

【0006】

本発明者らは、先に、Fe-(Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, W)-B系、Fe-Al-Ga-P-C-B-Si系、Fe-Co-Ni-(Zr, Nb)-B系等の非晶質合金を主体とする粒子を放電焼結した鉄基軟磁性金属ガラス焼結体及び放電プラズマ焼結法によるその製造方法を発

明し、特許出願した（特許文献 1 1 ～ 1 3）。また、本発明者らは、Fe-Al-Ga-P-C-B-Si系などの非晶質合金の板状粒子を 6 9 3 ～ 7 1 3 Kの温度範囲で焼結した F e 基軟磁性金属ガラス焼結体を発明し、特許出願した（特許文献 1 4）。さらに、本発明者らは、Fe-Co-Ga-P-C-B系の非晶質合金を主体とするガスアトマイズ法で作製した粒径 1 0 ～ 3 0 μ mの粒子を放電焼結した鉄基軟磁性金属ガラス焼結体について報告した（非特許文献 1）。

【 0 0 0 7 】

【特許文献 1】

特開平 8 — 3 3 3 6 6 0 号公報

【特許文献 2】

特開平 9 — 3 2 0 8 2 7 号公報

【特許文献 3】

特開平 1 1 — 7 1 6 4 7 号公報

【特許文献 4】

特開 2 0 0 1 — 1 5 2 3 0 1 号公報

【特許文献 5】

特開 2 0 0 1 — 3 1 6 7 8 2 号公報

【特許文献 6】

特開 2 0 0 2 — 2 2 6 9 5 6 号公報

【特許文献 7】

特開平 1 1 — 7 3 6 0 8 号公報

【特許文献 8】

特開平 1 1 — 7 3 6 0 9 号公報

【特許文献 9】

特開平 1 1 — 7 4 1 0 9 号公報

【特許文献 1 0】

特開平 1 1 — 7 4 1 1 1 号公報

【特許文献 1 1】

特開平 8 — 3 3 7 8 3 9 号公報

【特許文献12】

特開平10—92619号公報

【特許文献13】

特開平11—71648号公報

【特許文献14】

特開2000—345308号公報

【非特許文献1】

沈 宝龍他「放電プラズマ焼結法によるFe-Co-Ga-P-C-Bガラス合金粉末のバルク化とその磁気特性」, 粉体及び粉末冶金, 第48巻, 第9号, 2001年9月, pp858-862

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

アモルファス合金薄帯を機械的に粉砕して得られた合金粉末を焼結してバルク形状に固化成型する方法が開発されているが、焼結の際に原料粉末が結晶化しないように比較的低温で焼結しなければならず、また、機械的に粉砕したものであるために良質な粉末ではなく、高密度の焼結体を得られず、透磁率、保磁力などの軟磁気特性が低い。

【0009】

上記の特許文献11～13に記載された従来の焼結合金は、所定の組成の合金を溶製してから鑄造法、単ロール法、双ロール法による急冷法によって、バルク状、リボン状、線状体などの種々の形状として製造し、これらを粉砕して粉末化する工程により得られたものや高圧ガス噴霧法によって製造した粉末を原料として使用している。

【0010】

これらの原料合金は、過冷却液体の温度間隔 ΔT_x が20K以上の金属ガラスであるが、ガラス形成能を評価するもう一つの指標である換算ガラス化温度 T_g/T_1 （ただし、 T_g はガラス遷移温度、 T_1 は液相線温度を示す。）が0.59未満であるため、十分なガラス形成能がない。そのため、高圧ガス噴霧法により球状金属ガラス合金微粒子を直接作製するのは困難であった。

【0011】

単ロール又は双ロールを用いる液体急冷法においては、金属ガラス合金の溶湯はノズルから高速回転中の銅製ロールに直接噴出され、熱伝導性の良い銅製ロールに熱が奪われ、ガラス形成能の低い合金でも、リボン状のアモルファス合金が作製される。一方、高圧ガス噴霧法は、ノズルから噴出された金属ガラス合金の溶湯に高速ガス流を噴霧することによって金属ガラス合金の液滴が生成され、このように生成した液滴が急冷凝固した後、粉末粒子が生成される。冷却媒体は雰囲気ガスであるため、十分な熱吸収能力がない。したがって、ガラス形成能の低い合金では、非晶質相を主体とする組織を有する粉末粒子の製造は粒径が大きくなるほど困難である。

【0012】

そこで、本発明者らは、特許文献14に開示しているように、液体急冷法によって得られた金属ガラス合金薄帯を粉砕して分級することにより板状粒子を作製した。しかし、その板状粒子は流動性が乏しく、密度の高い圧粉体を得られない。その影響で、十分に焼結した密度の高い焼結体（相対密度が99%以上）の作製は困難であり、得られた焼結体は透磁率、保磁力などの軟磁気特性が低い。

【0013】

また、非特許文献1に開示したとおり、723Kの焼結温度で作製したガラス単相焼結材は相対密度は約96%であり、その保磁力は115A/mであり、同組成の急冷リボン材より相当に大きな値であった。焼結温度が高いほど高密度の焼結体を得られるが焼結温度が高くなると結晶相が析出し軟磁気特性が低下するという問題がある。よって、高密度の焼結材で同組成の急冷リボン材と同等以上の磁気特性を得ることは非常に困難であった。

【0014】

【課題を解決するための手段】

本発明は、上記の課題を解決するためになされたものであって、非晶質合金形成能が非常に優れ、あわせて軟磁性特性も優れた特定組成の合金により、冷却速度の遅い噴霧法によって粒径の大きな球状金属ガラス合金粒子を得ることと、この球状金属ガラス合金粒子を用いて高圧力を加えてプラズマ放電焼結することにより相対密度が99.0%以上の金属ガラス相からなる高密度焼結体を製作する

ことにより、非常に優れた軟磁性特性を有する金属ガラスからなるバルク状の Fe 基焼結合金軟磁性材料を提供するものである。

【0015】

本発明の非晶質軟磁性合金焼結体を製造するための金属ガラスは、 $\Delta T_x = T_x - T_g$ （ただし、 T_x は結晶化開始温度、 T_g はガラス遷移温度を示す。）の式で表される過冷却液体の温度間隔 ΔT_x が 25 K 以上、さらに好ましくは 40 K 以上を有し、かつ T_g/T_l （ただし、 T_g はガラス遷移温度、 T_l は液相線温度を示す。）の式で表される換算ガラス化温度が 0.59 以上であるため、高圧ガス噴霧法により金属ガラス単相の球状合金粒子が簡単に製造でき、真球状に近い球状合金粒子が得られる。

【0016】

すなわち、本発明は、(1) 噴霧法によって得られた粒径が $30\ \mu\text{m}$ 以上 $125\ \mu\text{m}$ 以下の球状金属ガラス合金粒子が焼結されてなる相対密度が 99.0% 以上である金属ガラス相の高密度焼結体からなり、かつ焼結のままで 3800 (μmax) 以上の透磁率と 19 (A/m) 以下の保磁力 (H_c) を持つ Fe 基合金軟磁性材料であって、該球状金属ガラス合金粒子は、組成が原子%で、Co: 4~15%, Ga: 0.5~10%, P: 7~15%, C: 3~7%, B: 3~7%, Fe: 残部であり、 $\Delta T_x = T_x - T_g$ （ただし、 T_x は結晶化開始温度、 T_g はガラス遷移温度を示す。）の式で表される過冷却液体の温度間隔 ΔT_x が 25 K 以上を有し、かつ T_g/T_l （ただし、 T_g はガラス遷移温度、 T_l は液相線温度を示す。）の式で表される換算ガラス化温度が 0.59 以上であることを特徴とする金属ガラスからなるバルク状の Fe 基焼結合金軟磁性材料、である。

【0017】

上記の第一の組成の球状金属ガラス合金粒子は、Ga の組成比を 0.5~10 原子%とすることにより、非晶質軟磁性合金の過冷却液体の温度間隔 ΔT_x を 25 K 以上にすることができる。また、Ga は、Fe との間での混合エンタルピーが負であり、Fe よりも原子半径が大きく、さらに、Fe よりも原子半径が小さい P、C、B とともに用いることにより、結晶化し難く、非晶質構造の熱的に安定化した状態となる。さらに、Ga は非晶質軟磁性合金のキュリー温度を高め、

各種磁気特性の熱安定性を向上させることができる。組成比が10原子%を越えると、Fe量が相対的に低下して飽和磁化が低下し、また、過冷却液体の温度間隔 ΔT_x が消失するので好ましくない。Gaの組成比は、2原子%以上8原子%以下の範囲とすることがさらに好ましい。

【0018】

Feは磁性を担う元素であって、Gaと同様に本発明の非晶質軟磁性合金に必須の元素である。Coは、Feとともに磁性を担う元素であって合金の飽和磁化を向上させる。また、Coには合金の非晶質形成能を高める作用がある。この場合、Coの組成比を4原子%～15原子%の範囲にすると、合金の液相線温度 T_l が低下し、これにより非晶質形成能の程度を表す換算ガラス化温度(T_g/T_l (T_g はガラス遷移温度、 T_l は液相線温度(いずれも絶対温度)))が0.59以上に高くなって非晶質形成能が向上する。従って、急冷速度が比較的到低速でも組織全体を非晶質相とすることができ、従来では得られなかった高圧ガス噴霧法によって粒径の大きな球状粒子を容易に得ることができる。Coの組成比は、7.5原子%以上12.5原子%以下の範囲とすることがさらに好ましい。

【0019】

Pは特に非晶質形成能が高いので、このPを必ず含み、それ以外にC、Bを含むようにすると、組織の全体が非晶質相になるとともに過冷却液体の温度間隔 ΔT_x が発現しやすくなる。また、Cの組成比は、3原子%以上7原子%以下であることが好ましい。さらにBの組成比は、3原子%以上7原子%以下であることが好ましい。

【0020】

また、本発明は(2)噴霧法によって得られた粒径が $30\mu\text{m}$ 以上 $125\mu\text{m}$ 以下の球状金属ガラス合金粒子が焼結されてなる相対密度が99.0%以上である金属ガラス相の高密度焼結体からなり、かつ焼結のままで3800(μmax)以上の透磁率と19(A/m)以下の保磁力(H_c)を持つFe基合金軟磁性材料であって、該球状金属ガラス合金粒子は、組成が原子%で、Ga:0.5～10%、P:7～15%、C:3～7%、B:3～7%、Si:1～7%、Fe:残部であり、 $\Delta T_x = T_x - T_g$ (ただし T_x は結晶化開始温度、 T_g はガラス遷移温度を

示す。) の式で表される過冷却液体の温度間隔 ΔT_x が 25 K 以上を有し、かつ T_g/T_l (ただし、 T_g はガラス遷移温度、 T_l は液相線温度を示す。) の式で表される換算ガラス化温度が 0.59 以上であることを特徴とする金属ガラスからなるバルク状の Fe 基焼結合金軟磁性材料、である。

【0021】

上記の第二の組成の球状金属ガラス合金粒子は、前記 (1) の合金組成に比べて Co を含有しないものであるが、代わりに Si を 1~7% 含有する。P と Si の組成比を上記の範囲とすれば、過冷却液体の温度間隔 ΔT_x を向上させ、非晶質単相となるバルクの大きさを増大させることができる。Si の組成比が 7 原子% を越えると Si の量が過剰になり、過冷却液体領域 ΔT_x が消滅するおそれがあるので好ましくない。

【0022】

さらに、本発明は (3) 上記 (1) 又は 2 の金属ガラスからなるバルク状の Fe 基焼結合金軟磁性材料を 573~723 K の温度範囲で熱処理した 6000 (μmax) 以上の透磁率と 14 (A/m) 以下の保磁力 (H_c) を持つことを特徴とする金属ガラスからなるバルク状の Fe 基焼結合金軟磁性材料、である。

【0023】

さらに、本発明は (4) ノズルから滴下又は噴出された金属ガラス合金の溶湯に高速ガスを噴霧することによって液滴が生成され、このように生成した液滴が急冷凝固した後、分級することによって得られた粒径 30 μm 以上 125 μm 以下の球状金属ガラス合金粒子を放電プラズマ焼結法により、昇温速度 40 K/分以上で昇温し、焼結温度を、結晶化開始温度 T_x 、焼結温度を T とした場合に $T \leq T_x$ の関係を満足する温度範囲とし、200 MPa 以上の圧力下で焼結することを特徴とする上記 (1) 又は (2) の Fe 基焼結合金軟磁性材料の製造方法、である。

【0024】

さらに、本発明は (5) 焼結後 573~723 K の温度範囲で熱処理することを特徴とする上記 (3) の金属ガラスからなるバルク状の Fe 基焼結合金軟磁性材料の製造方法、である。

【0025】

さらに、本発明は、組成が原子%で、Co: 4~15%, Ga: 0.5~10%, P: 7~15%, C: 3~7%, B: 3~7%, Fe: 残部、又は組成が原子%で、Ga: 0.5~10%, P: 7~15%, C: 3~7%, B: 3~7%, Si: 1~7%, Fe: 残部となるように溶製した合金の溶湯をノズルから滴下又は噴出し、該溶湯に高速ガスを噴霧することによって液滴を急冷凝固することによりアモルファス相を持つ最大粒子径が $30\mu\text{m}$ 以上 $125\mu\text{m}$ 以下の球状金属ガラス合金粒子を製造する方法、である。

【0026】

本発明のFe基焼結合金軟磁性材料は、室温において軟磁性を有し、1.2~1.4 Tの高飽和磁化を示す。また、キュリー温度は600K以上であり、磁気特性の熱的安定性を有する。この焼結体は $1.6\mu\Omega\text{m}$ 以上の高い比抵抗値を示す。

【0027】

なお、上記の特性は、放電プラズマ焼結装置を用い、直径20mm、厚さ5mmの円盤状に焼結して作製したFe基合金軟磁性材料を、その後、軟磁気特性の評価のためにワイヤ放電加工により外形18mm、内径12mmのリング状に加工したもののについての値である。

【0028】

本発明において、焼結原料の球状微粒子は、所定組成の合金を溶製してから高圧ガス噴霧法（ガスアトマイズ法）によって製造することにより得られる。ガスアトマイズ法により得られた前記組成の非晶質軟磁性合金は、室温において良好な軟磁性を示す。このため優れた軟磁気特性材料として各種の応用に有用なものとなる。従来の合金は、ガスアトマイズ法により得られた粉末の形状は球状又は略球状である（例えば、特許文献6参照）が、完全な球状ではなかった。

【0029】

本発明に係る非晶質軟磁性合金の組成は、十分なガラス形成能を持つ組成であるので、ガスアトマイズ法により流動性のよい、ほぼ真球状の球状微粒子が得られ、箔帯を粉砕した粒子に比べて高密度の圧粉体 that 得られやすく、これを焼結す

ることにより真密度に近い焼結体が得られる。

【0030】

上記の非晶質軟磁性合金微粒子の製造方法の一例として、ガスアトマイズ法について説明する。ガスアトマイズ法は、不活性ガスで満たされたチャンバー内部に上述の組成からなる非晶質軟磁性合金の溶湯を、高圧の不活性ガスによって霧状に噴霧し、該チャンバー内部の不活性ガス雰囲気中で急冷して合金粉末を製造するというものである。

【0031】

図1は、ガスアトマイズ法による合金粉末の製造に好適に用いられるガスアトマイズ装置の一例を示す断面模式図である。このガスアトマイズ装置は、溶湯坩堝1と、不活性ガス噴霧器3と、チャンバー4を主体として構成されている。溶湯坩堝1の内部には合金溶湯5が充填されている。また、溶湯坩堝1には加熱手段として高周波加熱コイル2が備えられており、合金溶湯5を加熱して、熔融状態に保つように構成されている。そして、溶湯坩堝1の底部には溶湯ノズル6からチャンバー4の内部に向けて滴下されるか、又は溶湯坩堝1内に不活性ガスを加圧状態で導入して合金溶湯5を溶湯ノズル6からチャンバー4の内部に向けて噴出させる。

【0032】

不活性ガス噴霧器3は溶湯坩堝1の下側に配置されている。この不活性ガス噴霧器3には、Ar、窒素等の不活性ガスを導入するための不活性ガス導入流路7と、この不活性ガス導入流路7の先端部であるガス噴射ノズル8とが設けられている。不活性ガスは、図示しない加圧手段によって予め2～15MPa程度に加圧されており、不活性ガス導入流路7によって、不活性ガス噴霧器3まで導かれ、ガス噴射ノズル8からチャンバー4内部へガス流gとなって噴出される。

【0033】

チャンバー4の内部には、不活性ガス噴霧器3から噴出される不活性ガスと同種の不活性ガスが充填されている。チャンバー4内部の圧力は70～100kPa程度に保たれており、また、温度は室温程度に保たれている。

【0034】

合金粉末を製造するには、まず、溶湯坩堝 1 に充填された合金溶湯 5 を溶湯ノズル 6 からチャンバー 4 内に滴下するか噴出させる。同時に、不活性ガス噴霧器 3 のガス噴射ノズル 8 から不活性ガスを噴射する。噴射された不活性ガスはガス流 g となって、滴下又は噴出された溶湯まで達し、噴霧点 p において溶湯に衝突することにより溶湯は急冷凝固し、非晶質相を主相とする球状の粒子となってチャンバー 4 の底部に堆積する。このようにして金属ガラス単相からなる合金粉末が得られる。

【0035】

図 2 に、得られた球状粒子の SEM（走査電子顕微鏡）観察像を示す。図 2 に示すように、粒径が数 μm から数十 μm 程度のほぼ真球状の球状粒子であることがわかる。合金粉末の粒径は、噴出する不活性ガスの圧力、溶湯の滴下又は噴出速度、溶湯ノズル 6 の内径などにより調整することができ、数 μm ～ 百数十 μm のものを得ることができる。アモルファス相を持つ最大粒子寸法は約 53 ～ 125 μm である。

【0036】

上記の方法により、 T_x が約 760K ～ 800K、 T_g が約 723K ～ 775K、 T_l が約 1220K ～ 1300K の球状金属ガラス合金粒子を製作することができる。粒径が大きくなると、粉末は楕円形になり、流動性が悪くなる。粒径が小さいと、粉末粒子の比表面積が大きくなり、酸化しやすく、作業時に取り扱いが危険であるため、放電プラズマ焼結に好ましい粒径の範囲は 30 ～ 125 μm 、より好ましくは、ガラス相が得られる最大寸法範囲の 53 ～ 100 μm である。

【0037】

次に、本発明の Fe 基軟磁性金属ガラス焼結体の製造方法について説明する。図 3 は、本発明に係る Fe 基軟磁性金属ガラス焼結体を製造するために用いて好適な放電プラズマ焼結装置の一例の主要部断面を示すもので、この例の放電プラズマ焼結装置は、筒型のダイ 9 と、このダイ 9 の内部に挿入される上パンチ 10 と下パンチ 11 と、下パンチ 11 を支え、後述するパルス電流を流す他方の電極ともなるパンチ電極 12 と、上パンチ 10 を下側に押圧し、パルス電流を流す他方の電極となるパンチ電極 13 と、上下のパンチ 10、11 に挟まれた焼結原料

14の温度を測定する熱電対15を主体として構成されている。

【0038】

前記構成の放電プラズマ焼結装置を用いてFe基軟磁性金属ガラス焼結体を製造するには、上記の球状微粒子を用意する。次に、球状微粒子14を図3に示す放電プラズマ焼結装置の上下パンチ10、11の間に充填し、チャンバーの内部を真空引きするとともに、パンチ10、11で上下から圧力Pを加えて成形すると同時に、例えば、図4に示すような、12パルス流した後で2パルス休止する周期のパルス電流Iを球状微粒子に印加し、成形する。この放電プラズマ焼結処理においては、通電電流により、図3に示す球状微粒子14の温度を厳格に管理できるのでヒータによる加熱などよりも遥かに正確に温度管理ができ、これより予め設計した通りの理想に近い条件で焼結ができる。

【0039】

本発明において、焼結温度は、粉体合金を固化成型するために573K以上とすることが必要であるが、この球状微粒子は、大きな過冷却液体域 $\Delta T_x = T_x - T_g$ を有しているので、この温度以上の領域で加圧焼結することによって、高密度の焼結体を得ることができる。

【0040】

ただし、焼結温度が結晶化開始温度 T_x に近いと、結晶核の生成開始（構造の短範囲秩序化）や結晶析出開始による磁気異方性を生じるので軟磁性特性が劣化するおそれがある。したがって、本発明における温度の上限は、結晶化開始温度を T_x 、焼結温度を T とした場合、好ましくは $T \leq T_x$ の範囲とされる。さらに、ガラス遷移温度 T_g で非晶質合金が軟化する現象を利用して固化成形すれば、高密度化するために有利である。

【0041】

本発明において、焼結を行う際の昇温速度は、ゆっくりとした昇温速度では結晶相が生成するため、40K/分以上とするのが好ましい。また、焼結の際の圧力については、加圧力が低いと高密度の焼結体を形成できないため、200MPa以上とするのが好ましく、さらに、300MPa以上とすることが好ましい。付言すると、合金の組成、そして製造のための手段と製品の大きさ、形状などに

よって、好適な冷却速度が決まるが、通常は $1 \sim 10^2 \text{K/分}$ 程度の範囲を目安とすることができる。

【0042】

さらに、得られた焼結体に真空中で30分程度の熱処理を施してもよく、これにより磁気特性を高めることができる。このときの熱処理の温度はキュリー温度以上であり、かつ磁気特性を劣化させる結晶が析出する温度以下とされ、具体的には、 $573 \sim 723 \text{K}$ の温度範囲が好ましく、より好ましくは $573 \sim 673 \text{K}$ とされる。

【0043】

このようにして得られた焼結体は、原料粉末として用いられた前記Fe基軟磁性金属ガラス合金と同じ組成を有するものであるから、室温で優れた軟磁気特性を有し、特に比抵抗値が $1.6 \mu\Omega\text{m}$ 以上と高いものである。このため、優れた軟磁気特性を有する材料として、この焼結体を磁気ヘッドのコア、トランスのコア、又はパルスモータの磁心などのような磁気部品等に広く適用することができる。従来材に比べて優れた特性の磁気部品を得ることができる。

【0044】

なお、上記説明では、Fe基軟磁性金属ガラス合金からなる原料粉末を放電プラズマ焼結により成形する方法を用いたが、これに限らず、押し出し法などの方法により加圧焼結することによっても金属ガラスからなるバルク状のFe基焼結軟磁性材料を得ることができる。

【0045】

【実施例】

球状合金粒子の作製

Fe、Co及びGaと、Fe-C合金、Fe-P合金及びB、Siを原料としてそれぞれ所定量秤量し、減圧Ar雰囲気中においてこれらの原料を高周波誘導加熱炉で溶解し、合金インゴットを作製した。これらのインゴットを坩堝内に入れて所定の合金組成の溶湯を溶製し、孔の直径 0.8mm の溶湯ノズルを用い、溶湯を滴下させてガス噴射ノズルの噴射圧力を 9.8MPa でガスアトマイズすることによって球状合金粉末を製造した。

【0046】

得られた合金粉末を篩を用いて、53、75、100、125及び125 μm 以上を分級し、それぞれをX線回折、DSC測定を行って、結晶化しているかどうかを確認し、そのアモルファス相を持つ最大粒子を表1および表2に示した。表1と表2に示すように、アモルファス相を持つ最大粒子寸法は53 μm ～125 μm であり、そこで、粒径53 μm ～125 μm のものを選別して後の焼結工程に原料粉末として使用した。

【0047】

表1に、上記のガスアトマイズ法によって得られたCoを含有する軟磁性金属ガラス合金粒子の組成と粒子寸法を示す。粒子番号10～12の粒子は、結晶が析出し、非晶質相を主体とする組織をもつ粒子は作製できなかった。

【0048】

【表1】

粒子番号	合金組成	アモルファス相を持つ最大 粒子寸法 (μm)	T _g (K)	T _x (K)	T _g /T _i
1	Fe ₇₀ Co ₅ Ga ₅ P ₁₂ C ₄ B ₄	75	723	763	0.590
2	Fe _{67.5} Co _{7.5} Ga ₅ P ₁₂ C ₄ B ₄	100	723	763	0.593
3	Fe ₆₅ Co ₁₀ Ga ₅ P ₁₇ C ₄ B ₄	125	723	770	0.610
4	Fe _{62.5} Co _{12.5} Ga ₅ P ₁₂ C ₄ B ₄	100	723	767	0.597
5	Fe ₆₀ Co ₁₅ Ga ₅ P ₁₂ C ₄ B ₄	100	723	767	0.597
6	Fe ₆₅ Co ₁₀ Ga ₅ P ₁₀ C ₆ B ₄	75	730	771	0.595
7	Fe ₆₅ Co ₁₀ Ga ₅ P ₁₀ C ₄ B ₆	75	725	775	0.594
8	Fe ₆₅ Co _{12.5} Ga _{2.5} P ₁₀ C ₄ B ₆	53	727	760	0.591
9	Fe ₆₅ Co _{7.5} Ga _{7.5} P ₁₀ C ₄ B ₆	53	730	760	0.591
10	Fe ₅₅ Co ₂₀ Ga ₅ P ₁₂ C ₄ B ₄	作製できない	735	758	0.585
11	Fe ₆₂ Co ₅ Ga ₅ P ₂₀ C ₄ B ₄	作製できない	730	762	0.575
12	Fe ₇₀ Co ₅ Ga ₅ P ₄ C ₁₀ B ₄	作製できない	728	753	0.571

【0049】

また、表2に、上記のガスアトマイズ法によって得られたCoを含有せず、Siを含有する軟磁性金属ガラス合金粒子の組成と粒子寸法を示す。粒子番号7～9の粒子は、結晶が析出し、非晶質相を主体とする組織をもつ粒子は作製できなかった。

【0050】

【表 2】

粒子番号	合金組成	アモルファス相を持つ最大 粒子寸法 (μm)	T _g (K)	T _x (K)	T _g /T _I
1	Fe ₇₅ Ga ₅ P ₁₀ C ₄ B ₄ Si ₂	100	745	780	0.593
2	Fe ₇₈ Ga ₂ P ₁₀ C ₄ B ₄ Si ₂	100	733	775	0.595
3	Fe ₇₇ Ga ₃ P _{9.5} C ₄ B ₄ Si _{2.5}	125	750	798	0.605
4	Fe ₇₈ Ga ₂ P _{9.5} C ₄ B ₄ Si _{2.5}	100	735	775	0.598
5	Fe ₇₈ Ga ₄ P _{9.5} C ₄ B ₄ Si _{2.5}	100	745	788	0.593
6	Fe ₇₅ Ga ₄ P ₉ C ₆ B ₄ Si ₃	75	750	790	0.590
7	Fe ₆₇ Ga ₁₃ P _{9.5} C ₄ B ₄ Si _{2.5}	作製できない	715	745	0.565
8	Fe ₇₁ Ga ₃ P _{15.5} C ₄ B ₄ Si _{2.5}	作製できない	740	780	0.582
9	Fe ₆₉ Ga ₃ P ₁₀ C ₄ B ₄ Si ₁₀	作製できない	720	740	0.566

【0051】

実施例 1

焼結原料として実施例 3 の Fe₆₅Co₁₀Ga₅P₁₂C₄B₄なる組成の合金粒子を用いた。図 5 は、この合金粒子の DSC 曲線 (Differential scanning calorimeter; 示差走査熱量測定による曲線) を示すものである。図 5 の DSC 曲線より、原料合金粒子の T_x = 770 K, T_g = 723 K, ΔT_x = 47 K が求められる。

【0052】

約 10 g の前記原料を WC 製のダイスの内部にハンドプレスを用いて充填し、チャンバーの内部を 3×10^{-5} Torr の雰囲気中で上下のパンチ 10、11 で加圧するとともに、通電装置から原料粉末にパルス波を通信して加熱した。パルス波形は図 4 に示すように 12 パルス流した後で 2 パルス休止するものとし、3 t/cm² の圧力をかけた状態で室温から焼結温度 723 K まで試料を加熱させ、約 5 分間保持することにより焼結を行った。昇温速度は 50 K/分とした。なお、放電プラズマ焼結機構上、モニターされる焼結温度は金型に設置されている熱電対の温度であるため、粉末原料にかかる温度よりも低い温度であり、焼結温度はこの温度に基づく推定値である。

【0053】

実施例 2

200 MPa の圧力をかけた以外は実施例 1 と同じ条件で焼結体を作製した。

【0054】

比較例 1

100MPaの圧力をかけた以外は実施例1と同じ条件で焼結体を作製した。

【0055】

比較例2

焼結温度を775K（金型測定温度743K）とした以外は実施例1と同じ条件で焼結体を作製した。

【0056】

比較例3

焼結温度を800K（金型測定温度763K）とした以外は実施例1と同じ条件で焼結体を作製した。

【0057】

図6は、実施例1で得られた焼結体のDSC曲線を示すものである。図6のDSC曲線より、焼結体の $T_x = 770\text{K}$ 、 $T_g = 723\text{K}$ 、 $\Delta T_x = 47\text{K}$ が求められる。図5及び図6の結果より、原料合金粒子と焼結体との T_x 、 T_g 、 ΔT_x が同じであることがわかる。

【0058】

図7は、実施例1で得られた焼結体の破断面のSEM（走査電子顕微鏡）観察写真を示す。図7に示すように、ガラス遷移温度 T_g で焼結を行ったため、合金粒子が軟化、変形し、緻密な焼結体を得られていることがわかる。つまり、このように、ガラス遷移温度 T_g で非晶質合金が軟化する現象を利用して固化成形すれば、高密度化するために有利である。

【0059】

図8は、実施例1で得られた焼結体の飽和磁化特性を示す。図8に示すように、室温において軟磁性を有し、1.2～1.4 Tの高飽和磁化を示す。

【0060】

図9は、実施例1、比較例2、3の焼結したままの状態における焼結体のX線回折試験結果を示す。比較のために、粉末試料のX線回折図形も併せて示す。実施例1の図形はハローなパターンとなっており、アモルファス単相組織を有していることがわかる。

【0061】

図10は、実施例1、実施例2、比較例1により得られた焼結体の加圧力と密度、相対密度の関係を示すものである。図10に示されるように、加圧力の上昇に伴って焼結体の密度は増大し、200MPaの加圧力で焼結することによって、相対密度99.0%以上の高密度の焼結体が、さらに300MPaの加圧力で焼結することによって、相対密度99.7%以上の高密度の焼結体が得られている。

【0062】

図11は、実施例1、実施例2、比較例1により得られた焼結体の加圧力とビッカース硬さの関係（テスト荷重1.96N）を示すものである。図11に示されるように、同じ組成の直径2mmのバルク鑄造合金のビッカース硬さは約875であるが、加圧力の上昇に伴って焼結体の硬度も増大し、バルク鑄造合金のビッカース硬さに近づくことが分かる。

【0063】

また、図12は、実施例1、実施例2、比較例1により得られた焼結体の熱処理前（曲線A）と熱処理後（曲線B）のものについて、焼結時の加圧力と透磁率（ μ_{\max} ）、保磁力（Hc）の関係を示すものである。軟磁気特性についても、加圧力の上昇によって改善し、200MPaの加圧力で焼結したものは3800の透磁率（ μ_{\max} ）と19A/mの保磁力（Hc）を示し、さらに、熱処理を施すと、6000以上の高い透磁率（ μ_{\max} ）と14A/m以下の低い保磁力（Hc）を有することが分かる。さらに、300MPaの加圧力で焼結したものは、5700の透磁率（ μ_{\max} ）と11A/mの保磁力（Hc）を示し、さらに、熱処理を施した後、8900の高い透磁率（ μ_{\max} ）と6A/mの低い保磁力（Hc）を有することが分かる。

【0064】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、粒径の比較的大きなほぼ真球状の金属ガラス合金粒子を結晶化開始温度以下で、200MPa以上の圧力をかけた状態で焼結することによって、高密度であるとともに、焼結したままの状態において金属ガラス単相組織を有し、かつ磁気ヘッド、トランス、又はモータのコアなどに適用できる優れた軟磁気特性を有し、高い比抵抗を有する金属ガラスからなるバルク状のFe基焼結金属軟磁性材料を提供できる。

【図面の簡単な説明】**【図 1】**

図 1 は、本発明の F e 基焼結金属軟磁性材料の焼結原料として用いる金属ガラス合金粒子を製造する際に用いる高圧ガス噴霧装置の一例の構造を示す断面模式図である。

【図 2】

図 2 は、本発明の F e 基焼結金属軟磁性材料の焼結原料として用いる金属ガラス合金粒子の一例の S E M（走査電子顕微鏡）観察像を示す図面代用写真である。

【図 3】

図 3 は、本発明方法を実施するために用いる放電プラズマ焼結装置の一例の要部構造を示す断面図である。

【図 4】

図 4 は、図 3 に示す放電プラズマ焼結装置で焼結原料に印加するパルス電流波形の一例を示す図である。

【図 5】

図 5 は、実施例 1 における原料合金粒子の D S C 曲線を示すグラフである。

【図 6】

図 6 は、実施例 1 における焼結体の D S C 曲線を示すグラフである。

【図 7】

図 7 は、実施例 1 における焼結体の破断面の S E M（走査電子顕微鏡）観察像を示す図面代用写真である。

【図 8】

図 8 は、実施例 1 において得られた焼結体の飽和磁化特性を示すグラフである。

【図 9】

図 9 は、実施例 1、比較例 2、3 において得られた焼結体の X 線回折図形を示す図である。

【図 10】

図10は、実施例1、2、比較例1において得られた焼結体の密度、相対密度の焼結時の加圧力依存性を示すグラフある。

【図11】

図11は、実施例1、実施例2、比較例1により得られた焼結体の加圧力とビッカース硬さの関係を示すものである。

【図12】

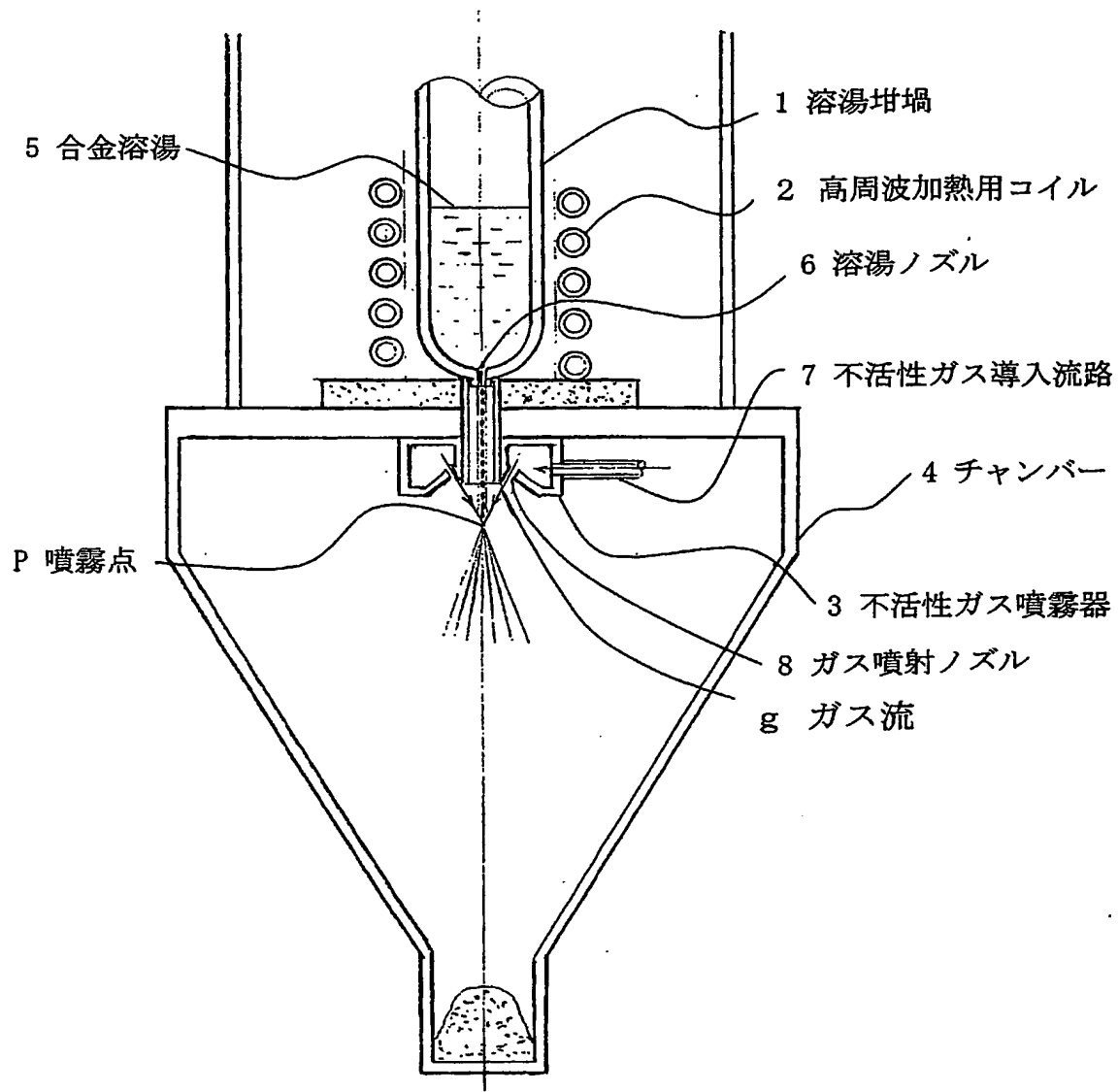
図12は、実施例1、2、比較例1において得られた焼結体の透磁率、保磁力の加圧力依存性を示すグラフである。

【符号の説明】

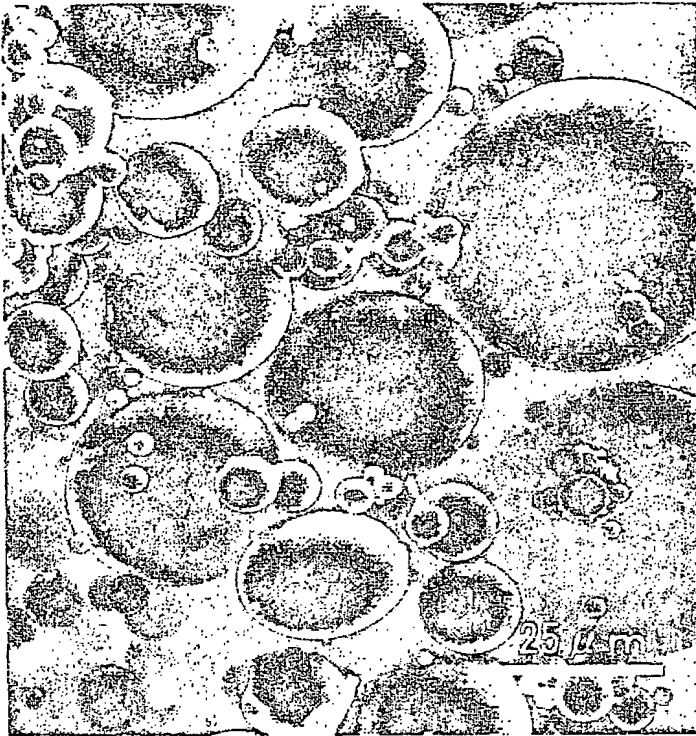
- 1 溶湯坩堝
- 2 高周波加熱コイル
- 3 不活性ガス噴霧器
- 4 チャンバー
- 5 合金溶湯
- 6 溶湯ノズル
- 7 不活性ガス導入流路
- 8 ガス噴射ノズル
- g ガス流
- p 噴霧点
- 9 ダイ
- 10, 11 パンチ
- 12, 13 パンチ電極
- 14 焼結原料
- 15 熱電対

【書類名】 図面

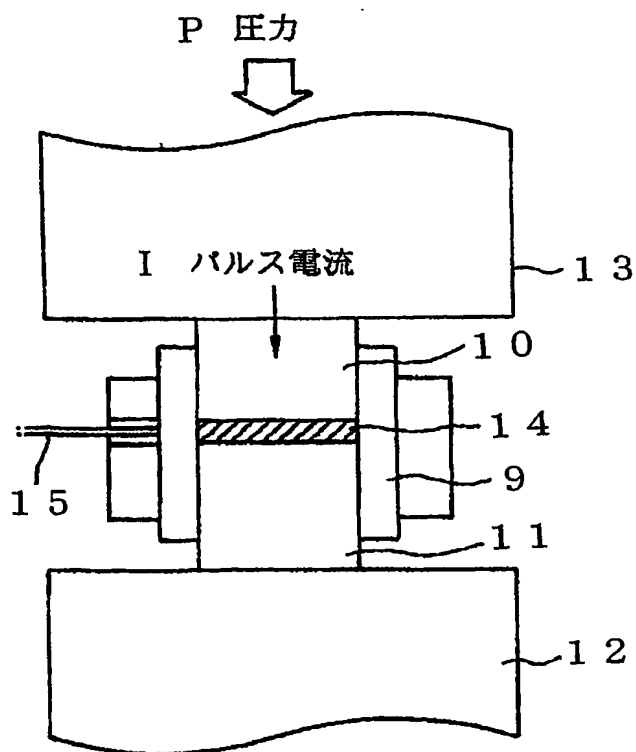
【図 1】



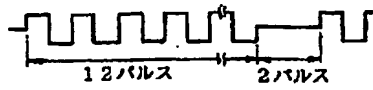
【図 2】



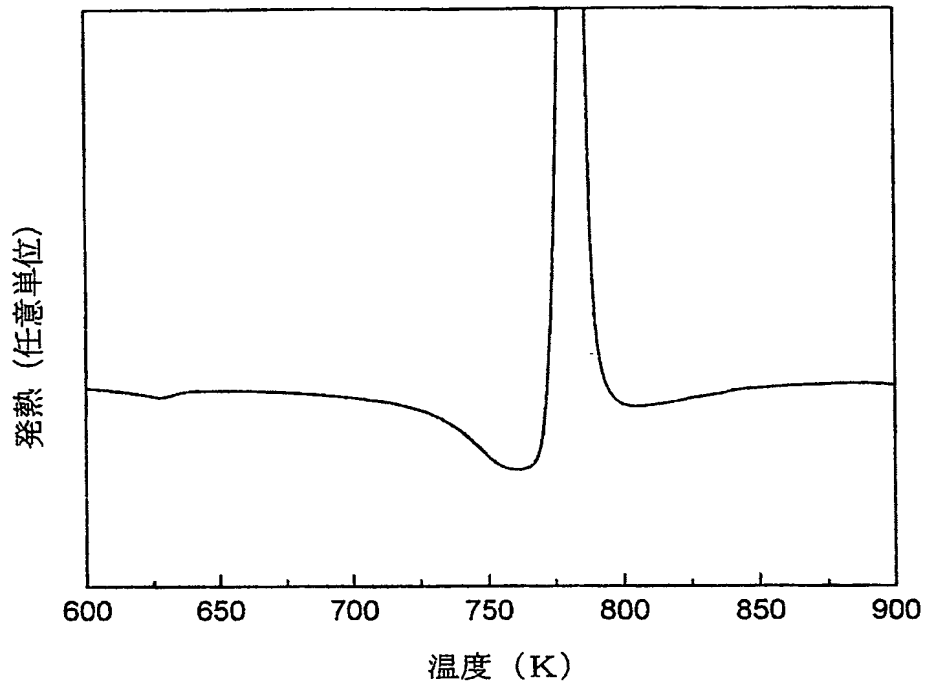
【図 3】



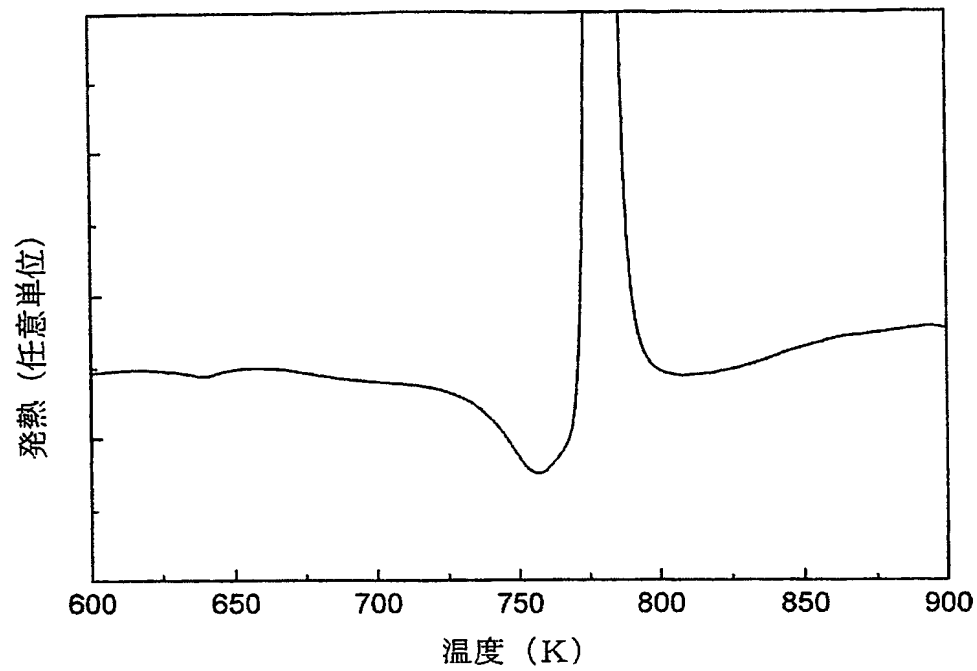
【図 4】



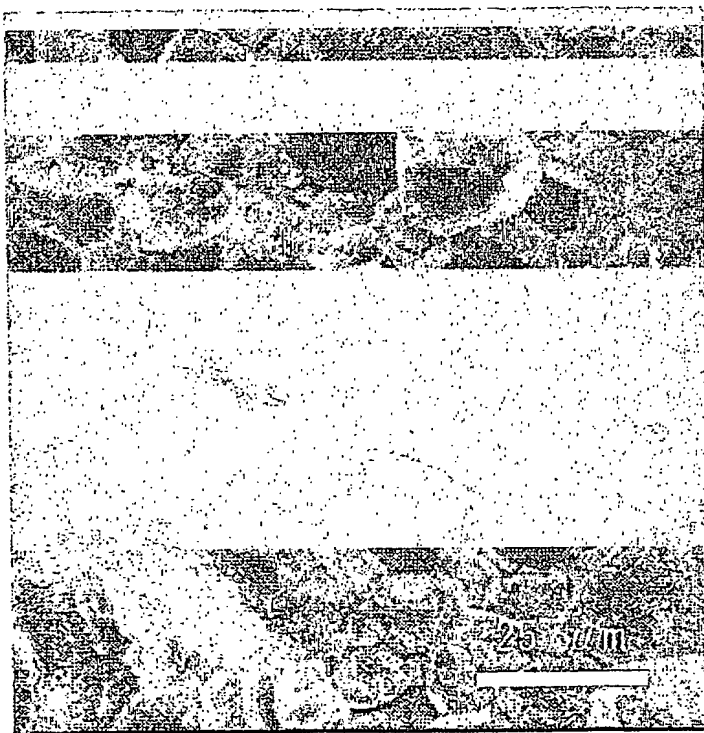
【図 5】



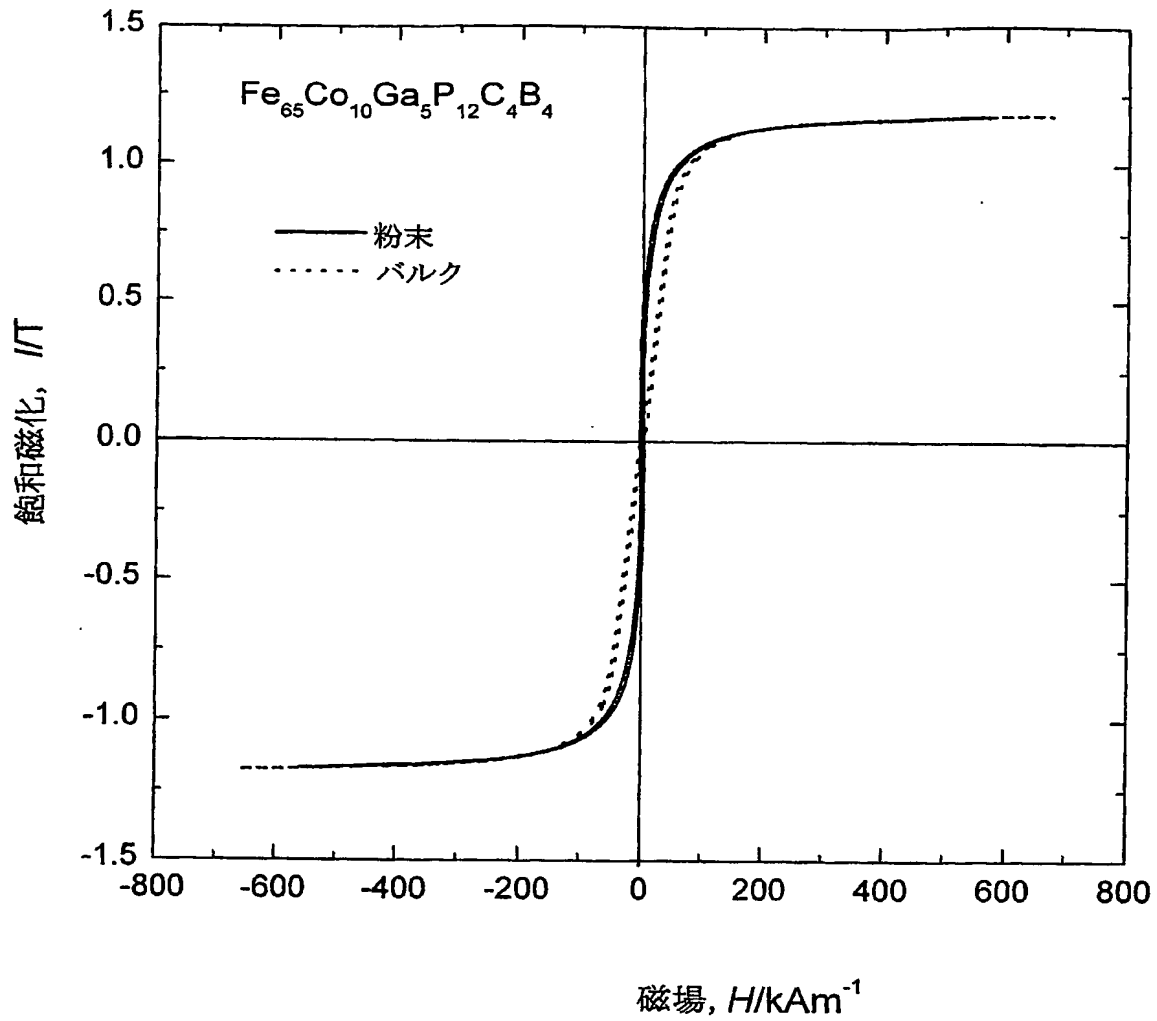
【図 6】



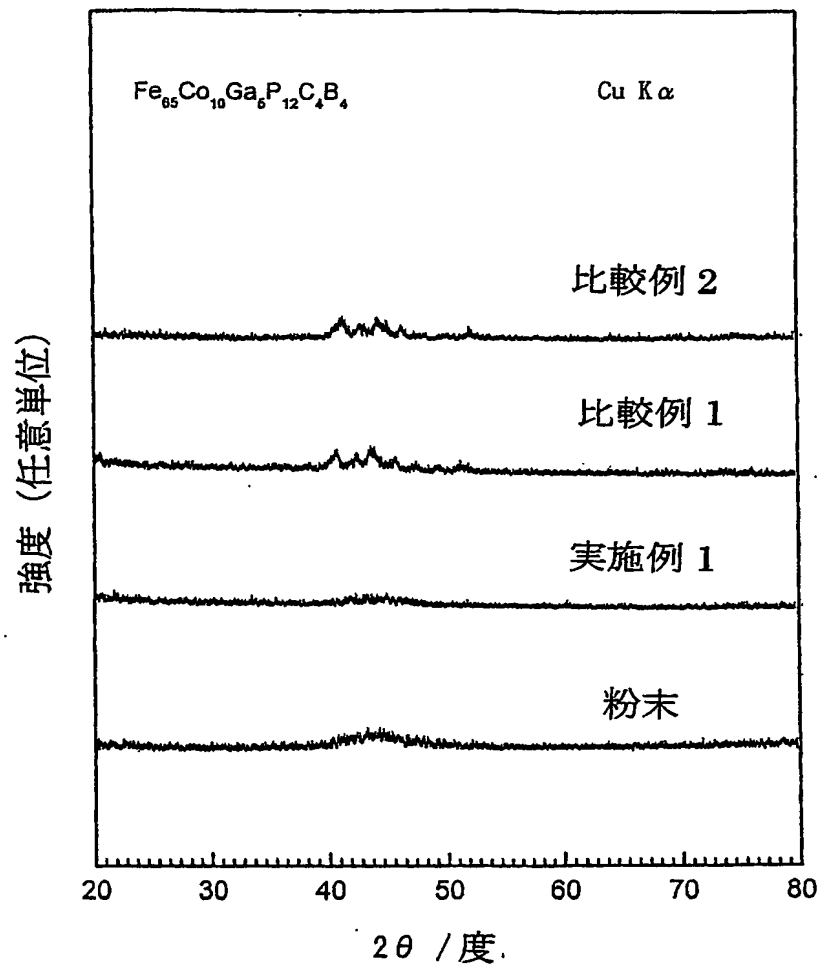
【図 7】



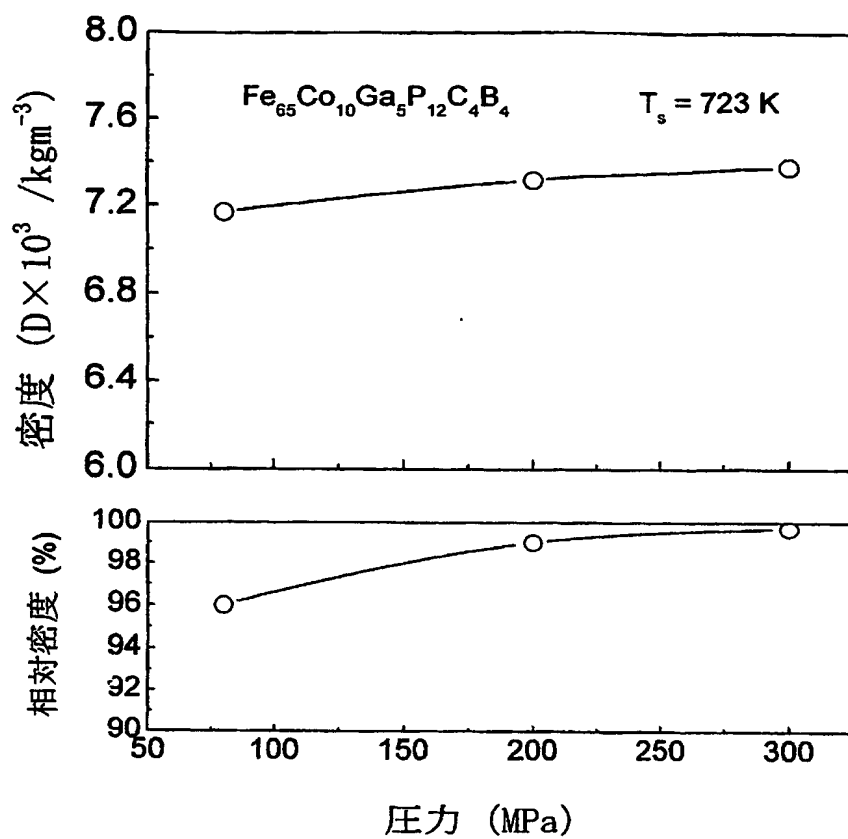
【図 8】



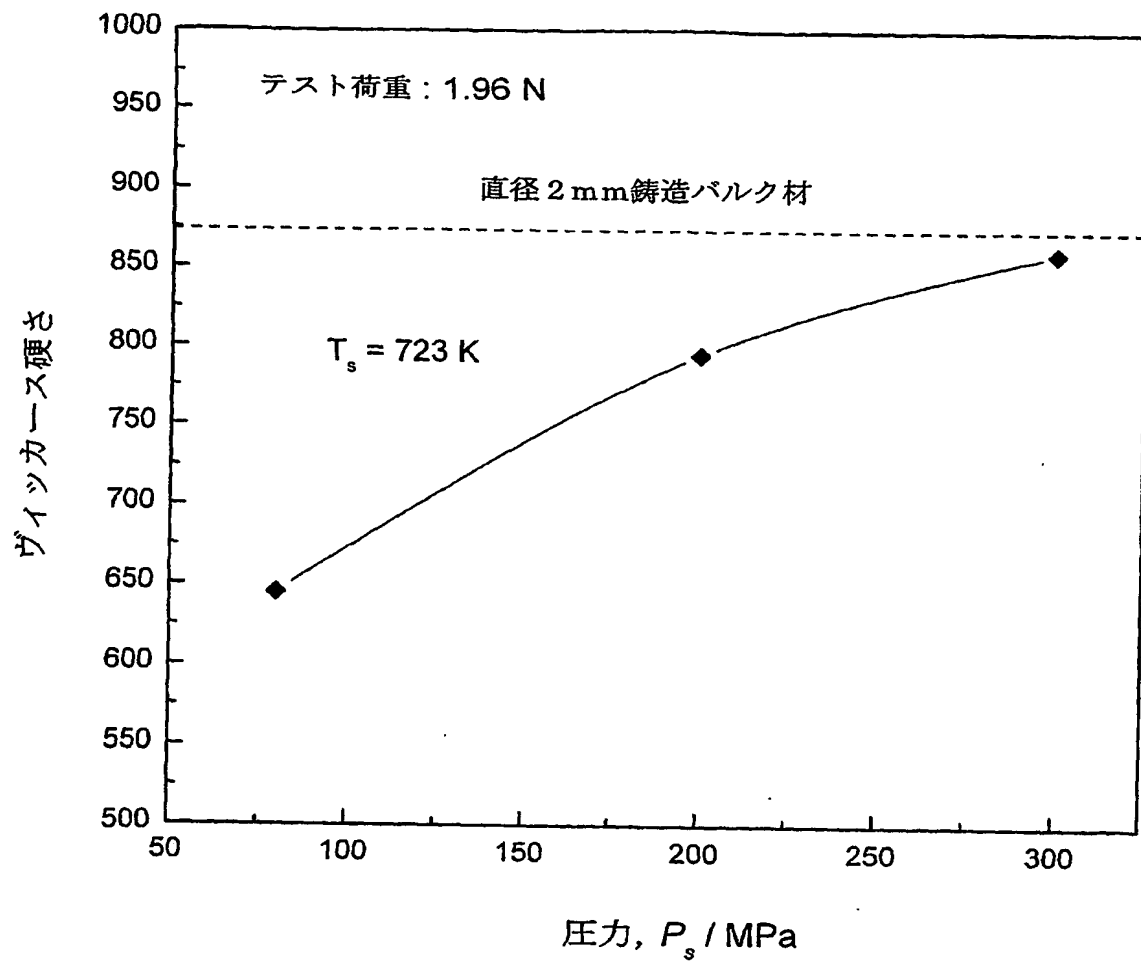
【図 9】



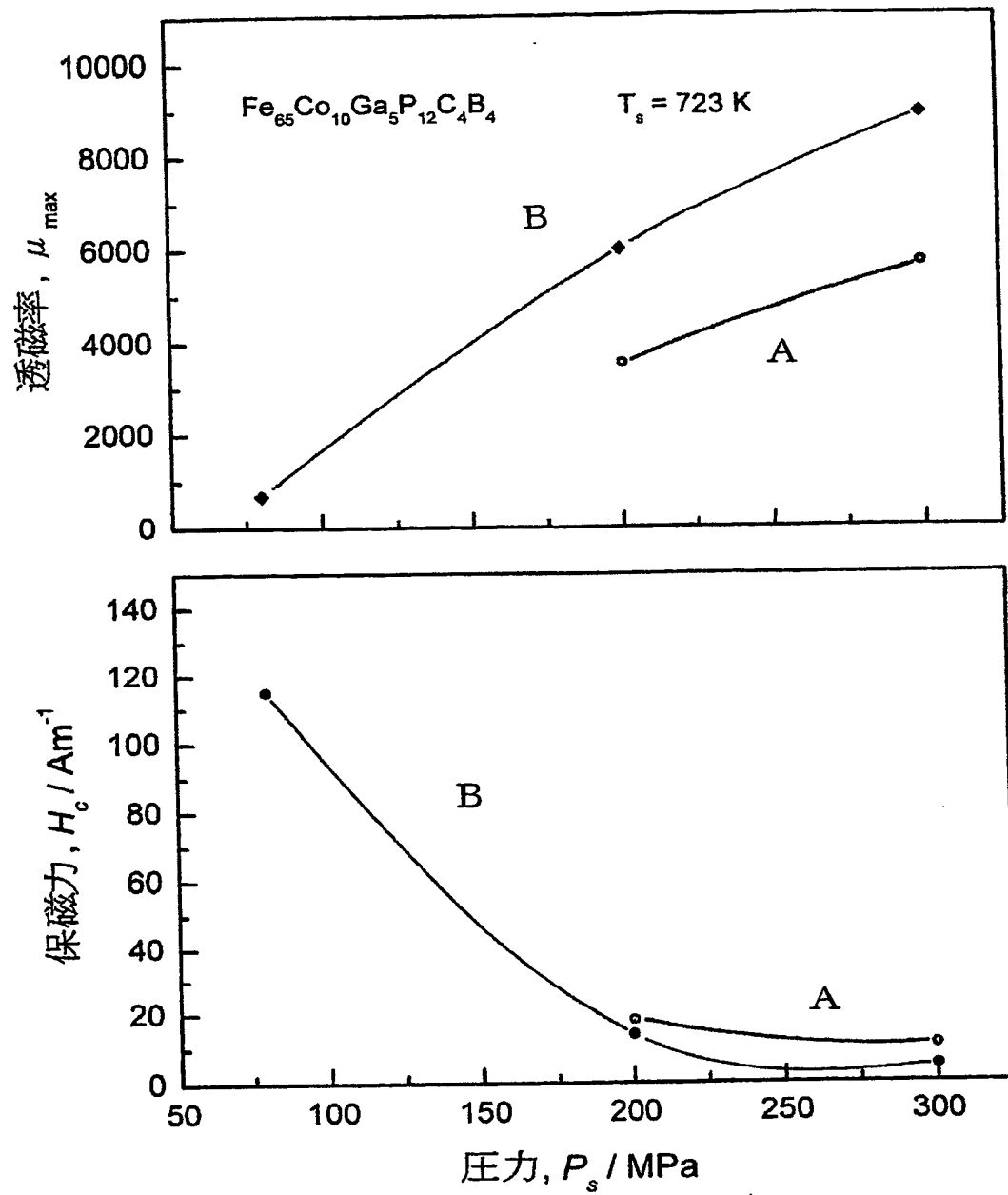
【図10】



【図 11】



【図 12】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高密度の焼結材で同組成の急冷リボン材と同等以上の磁気特性を得ることは非常に困難であった。

【構成】 Fe-Co-Ga-P-C-B系又はFe-Ga-P-C-B-Si系のガスアトマイズ法で作製した粒径の比較的大きなほぼ真球状の金属ガラス合金粒子を結晶化開始温度以下で、200MPa以上の圧力をかけた状態で焼結することによって、高密度であるとともに、焼結したままの状態において金属ガラス単相組織を有し、かつ磁気ヘッドやトランス又はモータのコアなどに適用できる優れた軟磁気特性を有し、高い比抵抗を有する金属ガラスからなるバルク状のFe基焼結金属軟磁性材料を提供する。

【選択図】 図10

【書類名】 出願人名義変更届（一般承継）
【提出日】 平成15年10月31日
【あて先】 特許庁長官 殿
【事件の表示】
【出願番号】 特願2002-374553
【承継人】
【識別番号】 503360115
【住所又は居所】 埼玉県川口市本町四丁目1番8号
【氏名又は名称】 独立行政法人科学技術振興機構
【代表者】 沖村 憲樹
【連絡先】 〒102-8666 東京都千代田区四番町5-3 独立行政法人科学技術振興機構 知的財産戦略室 佐々木吉正 TEL 03-5214-8486 FAX 03-5214-8417

【提出物件の目録】
【物件名】 権利の承継を証明する書面 1
【援用の表示】 平成15年10月31日付提出の特第許3469156号にかか
る一般承継による移転登録申請書に添付のものを援用する。
【物件名】 登記簿謄本 1
【援用の表示】 平成15年10月31日付提出の特第許3469156号にかか
る一般承継による移転登録申請書に添付のものを援用する。

特願 2002-374553

出願人履歴情報

識別番号

[396020800]

1. 変更年月日

1998年 2月24日

[変更理由]

名称変更

住 所

埼玉県川口市本町4丁目1番8号

氏 名

科学技術振興事業団

特願 2 0 0 2 - 3 7 4 5 5 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[5 0 3 3 6 0 1 1 5]

1. 変更年月日

2 0 0 3 年 1 0 月 1 日

[変更理由]

新規登録

住 所

埼玉県川口市本町 4 丁目 1 番 8 号

氏 名

独立行政法人 科学技術振興機構